

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3814783 A1

16  
50 Int. Cl. 4:

C 08 L 23/08

C 08 L 25/06

C 08 K 5/01

C 08 K 5/02

C 08 K 7/04

C 08 J 9/20

C 08 F 112/08

C 08 F 2/18

C 08 K 5/09

// (C08L 23/08,

31:04)C08J 9/18,

9/22,C08F 255/02

71 Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:

Kerber, Michael, Dr., 6940 Weinheim, DE; Walter,  
Manfred, Dr., 6720 Speyer, DE

54 Expandierbare Polymerlegierung in Partikelform und Verfahren zu seiner Herstellung

Expandierbare Polymerlegierung, enthaltend ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, Polystyrol, einen kurzfaserigen anorganischen Füllstoff und als Treibmittel einen C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Kohlensäuerstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenkohlenwasserstoff.

3814783 A1 (Stellmar 1989)

DE 3814783 A1

DE 3814783 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine expandierbare Polymerlegierung in Partikelform, die ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, Polystyrol, einen kurzfaserigen anorganischen Füllstoff und ein niedrigsiedendes Treibmittel enthält.

5 Expandierbare Polymerlegierungen, die Olefin(co)polymere, Polystyrol und Treibmittel enthalten, lassen sich durch Erhitzen zu Schaumstoffen expandieren und weiterverarbeiten, die sich auf Grund ihrer Kompressibilität, Festigkeit, Steifigkeit und Stoßabsorptionseigenschaften u.a vorteilhaft als Verpackungsmaterial und für Stoßdämpfer in Kraftfahrzeugen eignen. Zu ihrer Herstellung geht man nach dem Stand der Technik (vgl. EP-A-1 10 151) von einem vernetzten Olefin(co)polymeren aus, das mit Styrol und Treibmittel durchtränkt und anschließend polymerisiert wird. Die erforderliche Vernetzung des Olefin(co)polymeren bedeutet einen zusätzlichen Verfahrensschritt. Vernetzte Olefin(co)polymere lassen sich ferner mit Styrol nur ungenügend quellen und tränken. Dies führt bei der Polymerisation zu einer inhomogenen Verteilung der aliphatischen und aromatischen Polymerphasen. Vielfach scheidet sich bei der Polymerisation ein Teil des Polystyrols unvermischt mit dem Oleincopolymeren ab, es entsteht ein Granulat mit uneinheitlicher Größe und Zusammensetzung. Die daraus hergestellten Formteile schrumpfen beträchtlich, zeigen eine rauhe Oberfläche und unbefriedigende Verpackungseigenschaften.

10 Versuche, unvernetzte Olefin(co)polymere als Ausgangsstoff zu verwenden führten zu starker Belagbildung im Reaktor und zu einer Koagulation und Agglomeration der Partikel.

15 Aufgabe der Erfindung war es, diese Nachteile der bekannten Polymerlegierungen zu vermeiden und eine expandierbare Polymerlegierung auf Basis eines unvernetzten Olefin(co)polymeren herzustellen.

20 Übererraschenderweise wurde nun gefunden, daß expandierbare Polymerlegierungen auf Basis eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polystyrol und Treibmittel, die geringe Mengen eines kurzfaserigen anorganischen Füllstoffs enthalten, bei ihrer Herstellung weder zur Belagbildung im Reaktor noch zu einer Koagulation und Agglomeration führen. Diese expandierbaren Legierungen zeichnen sich ferner aus durch eine homogene Verteilung der beiden Polymerphasen. Sie lassen sich zu Schaumstoffen expandieren und weiterverarbeiten, die besonders feinzellig sind und eine für ihre Anwendung als Verpackungs- und Stoßdämpfungsmaterial optimale Kombination von Kompressibilität-, Festigkeit- und Steifigkeitseigenschaften aufweisen.

25 Gegenstand der Erfindung ist somit eine expandierbare Polymerlegierung in Partikelfasern, enthaltend

30 a) 30 bis 60 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetat-Gehalt von 3 bis 6 Gew.%,  
b) 30 bis 60 Gew.% Polystyrol,  
c) 0,1 bis 2 Gew.% eines feinteiligen, kurzfaserigen anorganischen Füllstoffs,  
d) 5 bis 20 Gew.% eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 5 C-Atomen oder eines Halogenkohlenwasserstoffs mit 1 bis 2 C-Atomen, sowie gegebenenfalls  
e) 0,05 bis 2 Gew.% eines organischen Zellreglers und gegebenenfalls  
f) weitere übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.

35 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser expandierbaren Polymerlegierung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Gemisch aus den Komponenten (a) und (c) in Partikelform in wässriger Suspension in Gegenwart von Styrol, einem styrolöslichen Peroxid als Katalysator und dem Treibmittel (d) bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C polymerisiert.

40 Die expandierbare Polymerlegierung enthält in einer Menge von 30 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.%, insbesondere 40 bis 50 Gew.% ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 3 bis 6 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 5 Gew.%. Das Copolymer kann vernetzt oder unvernetzt sein. Vorzugsweise wird bei der Herstellung von einem unvernetzten Produkt ausgegangen, d.h. einem Produkt, das weniger als 10%, vorzugsweise weniger als 5%, insbesondere weniger als 1% vernetzte Anteile enthält. Durch die Polymerisation des aufgesaugten Styrols können sich in geringer Menge Vernetzungen des Copolymeren bilden. Auch ist dabei in geringem Umfang eine Aufpropfung von Styroleinheiten auf das Copolymeren möglich. Das verwendete Copolymer besitzt im allgemeinen einen Schmelzindex zwischen 0,8 und 3,5 (g/10 min), gemessen nach DIN 53 735 (190/2.16).

45 Die expandierbare Polymerlegierung enthält weiterhin in einer Menge von 30 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.%, insbesondere 40 bis 50 Gew.% Polystyrol. Der Schmelzindex des Polystyrols liegt im allgemeinen zwischen 18 und 22 (g/10 min), gemessen nach DIN 53735 (230/2.16).

50 Erfindungsgemäß enthält die expandierbare Polymerlegierung 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,15 bis 1,5 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 1 Gew.% eines feinteiligen, kurzfaserigen anorganischen Füllstoffs, beispielsweise Glasfasern, Asbest oder vorzugsweise Wollastonit. Der Füllstoff hat im allgemeinen einen mittleren Durchmesser zwischen 1 und 20 µm vorzugsweise zwischen 2 und 10 µm, eine mittlere Länge zwischen 20 und 300 µm, vorzugsweise zwischen 40 und 200 µm und ein Verhältnis Durchmesser: Länge zwischen 1 : 10 und 1 : 30, vorzugsweise zwischen 1 : 15 und 1 : 25. Vorzugsweise wird handelsüblicher Wollastonit mit einer durch Sedimentationsanalyse ermittelten maximalen Korngröße von 16 µm verwendet. Als Treibmittel verwendet man aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 5 C-Atomen, wie Butan, iso-Butan, Pentan und vorzugsweise iso-Pentan oder Halogenkohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen, wie Methylchlorid, Methylenchlorid, Ethylchlorid. Auch Treibmittelgemische sind verwendbar. Bevorzugt weist das Treibmittel einen Siedepunkt zwischen -12 und +40°C auf. Die expandierbare Polymerlegierung enthält das Treibmittel in einer Menge von 5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%.

55 Zur Regelung der Zellgröße beim Vorschäumen ist es vorteilhaft, einen üblichen Zellregler mitzuverwenden. Dieser wird im allgemeinen in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf die

expandierbare Polymerlegierung verwendet. Als Zellregler benutzt man vorzugsweise Harzsäuren, deren Alkalimetallsalze und/oder ein Polyethylenwachs. Als Harzsäuren seien genannt Abietinsäure bzw. das durch katalytische Disproportionierung von Abietinsäure erhältliche Säuregemisch. Als Alkalosalze der Harzsäuren werden die Natrium- und insbesondere die Kaliumsalze verwendet. Das Polyethylenwachs besitzt im allgemeinen ein Molgewicht zwischen 500 und 5000, vorzugsweise zwischen 500 und 2000.

Mit besonderem Vorteil verwendet man als Keimbildner ein Gemisch aus dem Kaliumsalz der disproportio-  
nierten Abietinsäure und Polyethylenwachs.

Die expandierbare Polymerlegierung kann ferner weitere übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthal-  
ten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Flammenschutzmittel und/oder Gleitmittel.

Die expandierbare Polymerlegierung liegt in Partikelform vor, d.h. als Granulat in Zylinderform oder vorzugs-  
weise in Perl- oder Tropfenform. Die mittlere Partikelgröße liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 3 mm,  
vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,5 mm.

Zur Herstellung der expandierbaren Polymerlegierung geht man von Partikeln des Ethylen-Vinylacetat-Co-  
polymeren aus, welches den feinteiligen Füllstoff in gleichmäßiger Verteilung und gegebenenfalls auch den  
Keimbildner und die Zusatzstoffe enthält. Die Partikel werden in wässriger Suspension, zweckmäßig in Gegen-  
wart eines üblichen anorganischen und organischen Suspensionsstabilisators in einem druckfesten Mischgefäß  
mit Styrol und Treibmittel und gegebenenfalls den weiteren Zusatzstoffen versetzt. Man fügt ein styrollösliches  
Peroxid als Katalysator zu und erwärmt das Gemisch auf Temperaturen zwischen 80 und 150°C, Styrol,  
Treibmittel und Zusatzstoffe diffundieren dabei in das Granulat ein und das Styrol wird zu Polystyrol polymeri-  
siert. Vorteilhaft erfolgt die Treibmittelzugabe erst, nachdem die Polymerisation beendet ist. Nach beendeter  
Reaktion wird das Gemisch abgekühlt, die expandierbaren Partikel werden abgetrennt, und gegebenenfalls  
gewaschen und getrocknet.

Die erhaltene expandierbare Polymerlegierung kann unmittelbar nach der Herstellung durch Behandeln mit  
einem heißen Gas, wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf von 80 bis 125°C zu Schaumstoffpartikel aufge-  
schäumt werden. Man verwendet dazu übliche Verschäumungsgeräte. Die Schaumstoffpartikel besitzen im  
allgemeinen eine Schüttdichte zwischen 30 und 40 g/cm<sup>3</sup>. Sie können durch erneutes Behandeln, gegebenenfalls  
bis zu 3mal, weiter expandiert werden bis zu einer Schüttdichte von 15 bis 29 g/cm<sup>3</sup>.

Für die Herstellung von Formkörpern füllt man die Schaumstoffpartikel in eine nicht gasdicht schließende  
Form und erhitzt sie darin, beispielsweise durch Einleiten von Wasserdampf. Die Partikel dehnen sich dabei aus  
und verschweißen miteinander. Nach dem Abkühlen wird das Formteil aus der Form entnommen.

Die erhaltenen Formkörper finden beispielsweise Verwendung als Verpackungsmaterial für stoßempfindliche  
Güter sowie für Stoßdämpfer in Kraftfahrzeugen.

### Beispiel 1

In einem 47,5-l-Druckkessel werden unter Rühren 28,477 kg VE-Wasser, 0,426 kg Tricalciumphosphat,  
0,0038 kg Kaliumdihydrogenphosphat, 0,0131 kg Di-Natriumhydrogenphosphat-12-Hydrat sowie 0,003 kg Na-  
triumsalz der C<sub>14</sub>, 15-Alkylsulfinsäure und schließlich 6,17 kg Polyethylen-Vinylacetat-Copolymergranulat  
(2,25 × 1,0 mm; VA-Gehalt 4%; MFI (190/2,16) = 1 g/10 min; Dichte 0,925 g/ml), welches 0,5 Gew.% Wollastonit  
(max. Korngröße 16 µm, Schüttdichte 0,28 g/cm<sup>3</sup>; Spez. Oberfläche BET 3 m<sup>2</sup>/g; Fa. Quarzwerke GmbH D-502  
Frechen) enthält, eingefüllt. Zu dieser Suspension werden 6,17 kg Styrol, 0,0247 kg Dresinate 214 (Kaliumsalz  
von disproportionierter Abietinsäure, Fa. Abieta Chemie, D-8906 Gersthofen), 0,0617 kg Polyethylenwachs (M<sub>n</sub>  
= 750; Dichte 0,92 g/ml; Tropfpkt. 105 – 110°C), 0,0617 kg Di-2-ethylhexylphthalat sowie 0,0679 kg Dicumylper-  
oxid, 0,0123 kg tert. Butylperbenzoat und 0,0308 kg Dibenzoylperoxid gegeben. Der Kessel wird mit Stickstoff  
gespült und auf 75°C aufgeheizt. Nach 5 h auf 125°C gesteigert und dort 5 h belassen. Zur Imprägnierung mit  
dem Treibmittel wird die Temperatur auf 75°C zurückgenommen und im Verlauf von ca. 3 h werden 1,543 kg  
iso-Pentan zudosiert. Der Kessel wird auf Raumtemperatur gebracht und es werden 0,7 kg Salpetersäure  
(65%ig) zugegeben. Anschließend wird der Kesselinhalt in einen Waschtank entleert und die Rohperlen werden  
gewaschen. Die abgesiebten Perlen werden rasch mit 50°C warmer Luft getrocknet.

Die erhaltene expandierbare Polymerlegierung hat einen mittleren Partikeldurchmesser von 1,9 mm. Sie  
enthält 43,4 Gew.% Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, 43,6 Gew.% Polystyrol, 0,22 Gew.% Wollastonit und 6,8  
Gew.% iso-Pentan.

Die getrockneten Perlen werden anschließend in einem kontinuierlichen Vorschäumer (Händle RC 69) bei  
einem Durchsatz von ca. 3 kg/min vorgeschäumt. Zugehörige Produkt- und Verarbeitungsdaten sind den Tabel-  
len 1 bis 3 zu entnehmen.

### Beispiel 2

Wie unter Beispiel 1 beschrieben werden unter Verwendung von Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer-Granu-  
lat (2,25 × 1 mm; MFI (190/21,6) = 38 g/10 min; Dichte 0,926 g/ml) eines Vinylacetatgehaltes von 5% modifizierte  
Polyethylenschaumperlen mit Durchmesser 0,5 cm hergestellt. Produkt und Verarbeitungsdaten sind den  
Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

### Beispiel 3 (Vergleich)

Wie unter Beispiel 1 beschrieben werden unter Verwendung von Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer-Granu-  
lat (2,25 × 1 mm; MFI (190/2,16) = 4,1 g/10 min; Dichte = 0,926 g/ml) eines Vinylacetatgehaltes von 8% modifi-  
zierte Polyethylenschaumperlen mit Durchmesser 0,5 cm hergestellt. Produkt und Verarbeitungsdaten sind den

Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

## Beispiel 4

5 Wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zusatz von PE-Wachs und mit gegenüber Bsp. 1 auf 0,125% verringelter Menge an Wollastonit werden modifizierte Polyethylenschaumperlen mit Durchmesser ca. 0,5 cm hergestellt. Produkt und Verarbeitungsdaten sind den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

## Beispiel 5

10 Die in Beispiel 1 angegebenen Komponenten werden derart vorgelegt, daß zuerst die organische Phase ohne Peroxide eingefüllt wird. Dieser wird das Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer-Granulat und sodann die wäßrige Phase zugegeben. Nach Dosierung der Peroxide wird die Reaktion gemäß Beispiel 1 in Gang gebracht. Produkt und Verarbeitungsdaten sind den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

## 15 Beispiel 6 (Vergleich)

20 Wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne die keimbildenden Zusätze Wollastonit, Dresinat 214 und Polyethylenwachs werden modifizierte Polyethylenschaumperlen mit einem Durchmesser von ca. 0,25 bis 0,4 cm hergestellt. Als Treibmittel wird n-Butan verwendet. Im Kessel wird Belagbildung und Agglomeration der Partikeln beobachtet. Die Schaumstruktur ist unzulänglich. Die Produkt- und Verarbeitungsdaten sind in den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

Tabelle 1

## 25 Daten der Reaktionsprodukte aus Beispiel 1 bis 6

| Beispiel Nr.  | Treibmittelgehalt n. Trocknung (%) | Wassergehalt n. Trocknung (%) | toluol-unlöslicher Anteil <sup>1)</sup> (%) | Agglomeration (%) | Reaktor              |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|----------------------|
| 1             | 6,8                                | 0,8                           | 52,2  | 0                 | belagfrei            |
| 2             | 6,3                                | 1,2                           | 55,8  | 0                 | belagfrei            |
| 3 (Vergleich) | 6,5                                | 1,2                           | 55,0  | 5                 | geringe Belagbildung |
| 4             | 7,9                                | 0,3                           | 53,0  | 0                 | belagfrei            |
| 5             | 6,8                                | 1,0                           | 53,1  | 0                 | belagfrei            |
| 6 (Vergleich) | —                                  | 0,9                           | —   | 18                | Belagbildung         |

40 <sup>1)</sup> Entspricht dem in 12fachem Toluolüberschüß (24 h/25°C Röhren) unlöslichen Anteil der Rohperlen in getrocknetem Zustand.

Tabelle 2

## 45 Verarbeitungsdaten der Produkte aus Beispielen 1 bis 6 für Vorschäumen

| Beispiel Nr.  | Vorschäumbedingungen bar | Vorschäumbedingungen °C | Schüttdichte g/l | Schaumstruktur         | Oberfläche                |
|---------------|--------------------------|-------------------------|------------------|------------------------|---------------------------|
| 1             | 1,8                      | 118                     | 26               | fein, gleichmäßig      | glatt, geschlossen-zellig |
| 2             | 1,8                      | 119                     | 34               | sehr fein, gleichmäßig | glatt, geschlossen-zellig |
| 3 (Vergleich) | Verklebung               | —                       | —                | grob                   | rau                       |
| 4             | 1,8                      | 118                     | 39               | fein, gleichmäßig      | glatt, geschlossen-zellig |
| 5             | 1,8                      | 119                     | 40               | fein, gleichmäßig      | glatt, geschlossen-zellig |
| 6 (Vergleich) | 2,0                      | 122                     | 28               | grob                   | rau                       |

60

65

Tabelle 3

Formteildaten (Quader) für Produkte aus Beispielen 1 bis 6

| Beispiel Nr.  | Schüttdichte 2. Vorschäumen (g/l) | Verschweißung (%) | Verarbeitungs-breite (bar)                      | Schrumpf | Oberfläche   | 5  |
|---------------|-----------------------------------|-------------------|---|----------|--------------|----|
| 1             | 21                                | 90                | 0,7–1,4   | –0,6     | sehr gut     |    |
| 2             | 22                                | 75                | 0,6–1,4   | –1,5     | gut          | 10 |
| 3 (Vergleich) | —                                 | —                 | —   | —        | —            |    |
| 4             | 27                                | 60                | 1,0   | –1,5     | befriedigend |    |
| 5             | 26                                | 90                | 0,7–1,2   | –1,5     | gut          |    |
| 6 (Vergleich) | —                                 | 98                | extrem starker Schrumpf bei allen Einstellungen |          |              | 15 |

## Patentansprüche

1. Expandierbare Polymerlegierung in Partikelform, enthaltend
  - a) 30 bis 60 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetat-Gehalt von 3 bis 6 Gew.%,
  - b) 30 bis 60 Gew.% Polystyrol,
  - c) 0,1 bis 2 Gew.% eines feinteiligen, kurzfaserigen anorganischen Füllstoffs,
  - d) 5 bis 20 Gew.% eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 5 C-Atomen oder eines Halogenkohlenwasserstoffs mit 1 bis 2 C-Atomen, sowie gegebenenfalls
  - e) 0,05 bis 2 Gew.% eines organischen Zellreglers und gegebenenfalls
  - f) weitere übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.
2. Expandierbare Polymerlegierung gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) Wollastonit.
3. Expandierbare Polymerlegierung gemäß Anspruch 1 bis 2, enthaltend als Komponente (d) iso-Pentan.
4. Expandierbare Polymerlegierung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente (e) Harzsäuren und/oder deren Alkalimetallsalze und/oder Polyethylenwachse.
5. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Polymerlegierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus den Komponenten (a) und (c) in Partikelform in wäßriger Suspension in Gegenwart von Styrol, einem styrollöslichen Peroxid als Katalysator und dem Treibmittel (d) bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C polymerisiert.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —